

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-198749

(43)Date of publication of application : 18.07.2000

(51)Int.Cl.

C07B 37/02

C07B 35/02

C08F 2/00

C08F 8/04

(21)Application number : 11-356421

(71)Applicant : ROHM & HAAS CO

(22)Date of filing : 15.12.1999

(72)Inventor : GREENBLATT DAVID GARY
LANGE BARRY C
BOWE MICHAEL DAMIAN
MERRITT RICHARD FOSTER
WILCZYNSKI ROBERT
LARSON GARY ROBERT
PETROVICH LORI MARIE
WHITMAN DAVID WILLIAM

(30)Priority

Priority number : 98 212038 Priority date : 15.12.1998 Priority country : US

(54) CONTINUOUS POLYMERIZATION AND ITS PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for polymerizing a liquid oligomer not containing a carboxylic acid-containing monomer and its salt, not requiring water or other solvents, and not containing polluting substances such as metals, salts and surfactants.

SOLUTION: This continuous polymerization method comprises (1) a process for forming a reaction mixture containing (i) at least one ethylenic unsaturated monomer in an amount of 0.5-99.95 wt.% based on the weight of the reaction mixture and (ii) at least one free radical polymerization initiator in an amount of 0.05-25 wt.% based on the weight of the ethylenic unsaturated monomer, but substantially not containing a carboxylic acid-containing monomer and its salt, and (2) a process for forming a terminally unsaturated oligomer by continuously passing the reaction mixture through a heated zone wherein the reaction mixture is held at a temperature of at least 150° C at a pressure of at least 30 bars for 0.1 sec to 4 min.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-198749

(P 2 0 0 0 - 1 9 8 7 4 9 A)

(43) 公開日 平成12年7月18日(2000. 7. 18)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テロト* (参考)
C 0 7 B 37/02		C 0 7 B 37/02	
35/02		35/02	
C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	Z
8/04		8/04	

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平11-356421	(71) 出願人	590002035 ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMPA NY アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシルバ ニア州 フィラデルフィア, インディペン デンス モール ウェスト 100
(22) 出願日	平成11年12月15日(1999. 12. 15)	(72) 発明者	ゲーリー・デービッド・グリーンブラット アメリカ合衆国ペンシルバニア州19046, ラ イダル, ウィンター・ロード・854
(31) 優先権主張番号	0 9 / 2.1 2 0 3 8	(74) 代理人	100073139 弁理士 千田 稔 (外1名)
(32) 優先日	平成10年12月15日(1998. 12. 15)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 連続重合法およびその生成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 カルボン酸含有モノマーおよびその塩を含まないオリゴマーの製造で水または他の溶媒を必要としない金属、塩および界面活性剤の汚染物質を含まない液体オリゴマーの重合方法。

【解決手段】 (1) (i) 反応混合物の重量に対して0. 5～99. 95重量%の、少なくとも1のエチレン性不飽和モノマー；および(ii) エチレン性不飽和モノマーの重量に対して0. 05～25重量%の少なくとも1のフリーラジカル開始剤を含む、カルボン酸含有モノマーおよびその塩を実質的に含まない反応混合物を形成する工程；ならびに(2) 反応混合物を加熱域を連続的に通過させ、ここで反応混合物が、少なくとも150℃の温度および少なくとも30バールの圧力に0. 1秒～4分間保持されて、末端不飽和のオリゴマーを形成する工程を含む連続方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オリゴマーを形成するための方法であって、(1) (i) 反応混合物の重量に対して0.5～99.95重量%の、少なくとも1のエチレン性不飽和モノマー；および(ii) 該エチレン性不飽和モノマーの重量に対して0.05～25重量%の、少なくとも1のフリーラジカル開始剤を含む、溶媒およびカルボン酸含有モノマーおよびその塩を実質的に含まない反応混合物を形成する工程；ならびに(2) 該反応混合物を加熱域を連続的に通過させ、ここで該反応混合物が少なくとも150℃の温度および少なくとも30バールの圧力に0.1秒～4分間保持されて、末端不飽和のオリゴマーを形成する工程を含む方法。

【請求項2】 少なくとも4の重合度を有するオリゴマーを形成するための方法であって、(1) (i) 反応混合物の重量に対して0.5～99.95重量%の、少なくとも1のエチレン性不飽和モノマー；および(ii) 該エチレン性不飽和モノマーの重量に対して0.05～25重量%の、少なくとも1のフリーラジカル開始剤を含む、カルボン酸含有モノマーおよびその塩を実質的に含まない反応混合物を形成する工程；ならびに(2) 該反応混合物を加熱域を連続的に通過させ、ここで該反応混合物が少なくとも150℃の温度および少なくとも30バールの圧力に0.1秒～4分間保持されて、末端不飽和のオリゴマーを形成する工程を含む方法。

【請求項3】 工程(2)が、可動部分を持たない管状反応器中で行われる請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 該エチレン性不飽和モノマーが、n-アルキル(メタ)アクリレート、分岐したアルキル(メタ)アクリレート、シクロアルキル(メタ)アクリレート、直鎖もしくは分岐のハロアルキル(メタ)アクリレート、芳香族アルキル(メタ)アクリレート、芳香族(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、複素環式(メタ)アクリレート、アミノアルキル(メタ)アクリレート、エーテル含有(メタ)アクリレート、ケイ素含有(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、エポキシド含有(メタ)アクリレート、不飽和アルキル(メタ)アクリレート、多不飽和植物油から誘導された(メタ)アクリレートエステル、末端アルケン、アルアルケン、複素環式アルケン、ジエン、ハロゲン化ビニル、ビニルエステル、ビニルケトン、ビニル官能性を有するアルデヒド、エポキシアルケン、ビニルモノマー、ビニルシラン、アルコキシビニルシラン、不飽和ジエステルおよび官能性(メタ)アクリレートからなる群より選択される少なくとも1のモノマーである請求項1または2記載の方法。

【請求項5】 該反応混合物が、少なくとも2の異なるエチレン性不飽和モノマーを含む請求項1または2記載の方法。

【請求項6】 該反応混合物が、少なくとも3の異なる

エチレン性不飽和モノマーを含む請求項1または2記載の方法。

【請求項7】 該反応混合物がさらに、0～99.5%の溶媒を含む請求項2記載の方法。

【請求項8】 該溶媒が、テトラヒドロフラン、アセトン、酢酸エチル、メチルアルコール、ブチルアルコール、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、二酸化炭素、水、およびそれらの混合物からなる群より選択される少なくとも1の溶媒である請求項7記載の方法。

【請求項9】 さらに(3) 該末端不飽和オリゴマーを水素化する工程を含む請求項1または2記載の方法。

【請求項10】 該加熱域が200～500℃の温度に保持される請求項1または2記載の方法。

【請求項11】 該加熱域が275～450℃の温度に保持される請求項1または2記載の方法。

【請求項12】 該加熱域が70～350バールの圧力に保持される請求項1または2記載の方法。

【請求項13】 該加熱域が200～300バールの圧力に保持される請求項1または2記載の方法。

【請求項14】 該反応混合物が、該加熱域において0.5秒間～2分間保持される請求項1または2記載の方法。

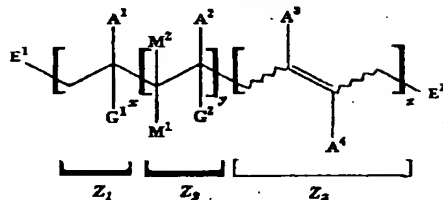
【請求項15】 該反応混合物が、該加熱域において1秒間～1分間保持される請求項1または2記載の方法。

【請求項16】 酢酸ビニルのオリゴマーを形成する方法であって、(1) (i) 反応混合物の重量に対して0.5～99.95重量%の酢酸ビニル；および(ii) 該酢酸ビニルの重量に対して0.05～25重量%の少なくとも1のフリーラジカル開始剤を含む、カルボン酸含有モノマーおよびその塩を実質的に含まない反応混合物を形成する工程；ならびに(2) 該反応混合物を加熱域を連続的に通過させ、ここで該反応混合物が少なくとも150℃の温度および少なくとも30バールの圧力に0.1秒～4分間保持されて、酢酸ビニルのオリゴマーを形成する工程を含む方法。

【請求項17】 ビニルアルコールのオリゴマーを形成する方法であって、(1) (i) 反応混合物の重量に対して0.5～99.95重量%の酢酸ビニル；および(ii) 該酢酸ビニルの重量に対して0.05～25重量%の少なくとも1のフリーラジカル開始剤を含む、カルボン酸含有モノマーおよびその塩を実質的に含まない反応混合物を形成する工程；(2) 該反応混合物を加熱域を連続的に通過させ、ここで該反応混合物が少なくとも150℃の温度および少なくとも30バールの圧力に0.1秒～4分間保持されて、酢酸ビニルのオリゴマーを形成する工程；ならびに(3) 触媒の存在下で該酢酸ビニルのオリゴマーを加水分解してビニルアルコールのオリゴマーを形成する工程を含む方法。

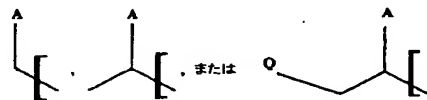
【請求項18】 ビニルアルコールのオリゴマーを形成

する方法であって、(1) (i) 反応混合物の重量に対して0.5～99.95重量%の酢酸ビニル；および
(ii) 該酢酸ビニルの重量に対して0.05～25重量%の少なくとも1のフリーラジカル開始剤を含む、カルボン酸含有モノマーおよびその塩を実質的に含まない反応混合物を形成する工程；(2) 該反応混合物を加熱域を連続的に通過させ、ここで該反応混合物が少なくとも150℃の温度および少なくとも30バールの圧力に0.1秒～4分間保持されて、酢酸ビニルのオリゴマーを形成する工程；ならびに(3) 触媒の存在下で該酢酸



ここで、E¹ およびE² の少なくとも1が、式(I I)：

【化2】



から選択され、ここで、A、A¹ およびA² は独立して、-H；任意的にY基で置換されたC₁～C₆の直鎖もしくは分岐のアルキル；任意的に1～2のY基で置換された、1～5個の二重結合を有するC₂～C₆の直鎖もしくは分岐のアルケニル；C₆～C₈シクロアルキル、C₆～C₈シクロアルケニル；フェニル、(C₆H₅)_m-フェニル、1-もしくは2-ナフチル；-(C=O)H；-C(OR¹)₂H；-(C=O)R¹、-(C=O)CF₃；-C(OR¹)₂R¹；-(C=O)OR、-O(C=O)R¹；-(C=O)Cl；-O(C=O)OR¹；-OR；-(C=O)NH

ビニルのオリゴマーをアルコールでエステル交換して、ビニルアルコールのオリゴマーを形成する工程を含む方法。

【請求項19】 工程(2)が、可動部分を持たない管状反応器中で行われる請求項16～18のいずれか1項記載の方法。

【請求項20】 (1) 混合物の重量に対して約50～90重量%の、式(I)：

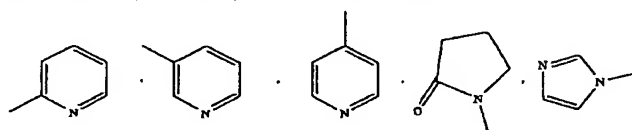
【化1】

20 の末端基であり、該E¹ およびE² のうちの1つのみが式(I I)の末端基であるとき、該E¹ およびE² のうちの他の基は独立して、H、

【化3】

2、-(C=O)NHR¹、-(C=O)N(R¹)₂、-NH(C=O)R¹、-NH(C=O)H、-(C=O)NH(CH₂)_m(NH₂)⁽⁺⁾(X)⁽⁻⁾、-(C=O)NH(CH₂)_m(NR¹)₂；-Si(OR¹)₃、-Si(OR¹)₂R¹、-Si(OR¹)(R¹)₂、-Si(R¹)₃；-F、-Cl、-Br、-I；-C≡N；40 オキシラニル；-NH(C=O)NH₂、-NH(C=O)NHR¹、-NH(C=O)N(R¹)₂；

【化4】



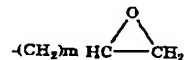
-CH₂C_nF_{2n+1}、-CH₂CH₂C_nF

50 2n+1、-CH(CF₃)₂、-CH₂C_nF

$2n$ H、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{H}$; $-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^1)_3$; $-\text{S}(=\text{O})_2(\text{OR}^1)$; $-\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^1$ から選択され; A^3 および A^4 は独立して、 $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 R^1 から選択され; G^1 および G^2 は独立して、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{CO}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ から選択され; M^1 および M^2 は独立して、 $-\text{H}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-(\text{C}=\text{O})\text{OR}^1$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ から選択され; Q は、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ 直鎖もしくは分岐のアルキル、 OR^3 、アゾ開始剤 (アゾニトリル、アゾアミジン、環状アゾアミジン、アゾアミド、アゾアルキル類) のラジカル分解からの残基、例えば $-\text{C}(\text{R}^4)_2\text{C}\equiv\text{N}$ であり; R は、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ 直鎖もしくは分岐のアルキル; $1\sim 5$ 個の二重結合を有する $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ 直鎖もしくは分岐のアルケニル; $\text{C}_5\sim\text{C}_8$ シクロアルキル、 $\text{C}_5\sim\text{C}_8$ シクロアルケニル; フェニル、 $(\text{CH}_2)_m$ -フェニル、 1 -もしくは 2 -ナフチル、 4 -ベンゾイルフェニル (ここで、任意のフェニル基が 2 個までの R^2 で置換できる)、アントラセニル、アントラセニルメチル; $-(\text{CH}_2)_m\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^1$ 、 $-(\text{CH}_2)_m(\text{C}=\text{O})\text{OR}^1$; $-(\text{CH}_2)_m(\text{C}=\text{O})$

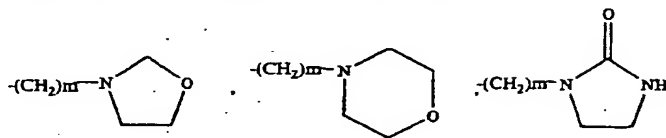
R^1 ; $-(\text{CH}_2)_m(\text{C}=\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_m(\text{C}=\text{O})\text{NHR}^1$ 、 $-(\text{CH}_2)_m(\text{C}=\text{O})\text{NH}(\text{R}^1)_2$; $-(\text{CH}_2)_m\text{N}(\text{R}^1)_2$; $-(\text{CH}_2)_m\text{NH}_3^{(+)}(\text{X})^{(-)}$; $-(\text{CH}_2)_m\text{OR}^1$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{R}^1$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m\text{R}^1$ 、 2 -テトラヒドロフランル; $-(\text{CH}_2)_m\text{N}=\text{C}=\text{O}$; $-\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{H}$;

10 【化5】



多不飽和植物油から誘導された $1\sim 5$ 個のエポキシ基を有する線状アルカン; $-(\text{CH}_2)_p\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m\text{H}$; $-(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{R}^1)(\text{OR}^1)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{R}^1)_2\text{OR}^1$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{R}^1)_3$;

20 【化6】



$-(\text{CH}_2)_m\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{R}^1$ であり; R^1 は独立して、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ 直鎖もしくは分岐のアルキル (ここで、 $(\text{R}^1)_2$ は $\text{C}_5\sim\text{C}_8$ シクロアルキル基を構成することができる); フェニル、 $-\text{CH}_2$ フェニルから選ばれ; R^2 は、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 直鎖もしくは分岐のアルキル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 直鎖もしくは分岐のアルコキシ、 $-\text{CHO}$ 、 $-(\text{C}=\text{O})\text{OR}^1$ 、 $-\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-(\text{C}=\text{O})\text{R}^1$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ であり; R^3 は、 $-\text{H}$ 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ 直鎖もしくは分岐のアルキル、 $-\text{R}^1(\text{C}=\text{O})$ 、 $-\text{R}^1(\text{C}=\text{O})\text{O}$ であり; R^4 は、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ 直鎖アルキル、 $\text{C}_5\sim\text{C}_8$ シクロアルキル (ここで、 2 つの隣接する R^4 基は一緒になって $5\sim 8$ 員環を形成することができる)、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルコキシ置換された直鎖もしくは分岐の $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ アルキ

ル基であり; $(\text{X})^{(-)}$ は、 $-\text{F}^{(-)}$ 、 $-\text{Cl}^{(-)}$ 、 $-\text{Br}^{(-)}$ 、 $-\text{I}^{(-)}$ 、 $-\text{HS}$

30 $\text{O}_4^{(-)}$ 、 $-\text{H}_2\text{PO}_3^{(-)}$ であり; Y は、 $-\text{O}$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^1)_2$ であり; m は $1\sim 8$ であり、

n は $1\sim 18$ であり、

p は $2\sim 8$ であり、

x は $0\sim 49$ であり、

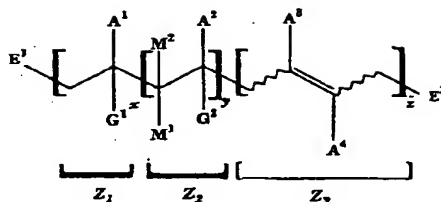
y は $0\sim 49$ であり、

z は $0\sim 49$ であり、

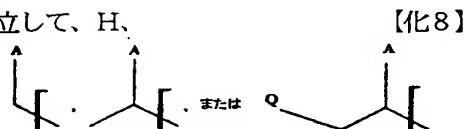
$x+y+z\leq 49$ であるの末端不飽和を有する第 1 のオリゴマー; ならびに (2) 混合物の重量に対して約 1

40 $0\sim 50$ 重量%の、次式 (I):

【化7】



ここで、 E^1 および E^2 は独立して、 H 、

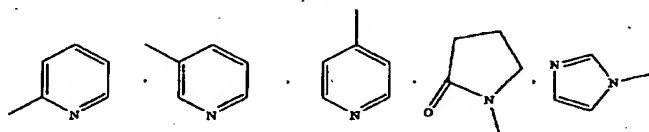


から選択され、

A 、 A^1 および A^2 は独立して、 $-H$ ；任意的に Y 基で置換された $C_1 \sim C_5$ の直鎖もしくは分岐のアルキル；任意的に 1～2 の Y 基で置換された、1～5 個の二重結合を有する $C_2 \sim C_5$ の直鎖もしくは分岐のアルケニル； $C_6 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_8$ シクロアルケニル；フェニル、 $(CH_2)_m$ -フェニル、1-もしくは2-ナフチル； $-(C=O)H$ ； $-C(OR^1)_2$ ； H ； $-(C=O)R^1$ 、 $-(C=O)CF_3$ ； $-C(O R^1)_2 R^1$ ； $-(C=O)OR$ 、 $-O(C=O)R^1$ ； $-(C=O)Cl$ ； $-O(C=O)OR^1$ ； $-O$

R ； $-(C=O)NH_2$ 、 $-(C=O)NHR^1$ 、 $-(C=O)N(R^1)_2$ 、 $-NH(C=O)R^1$ 、 $-NH(C=O)H$ 、 $-(C=O)NH(CH_2)_m(NH_3)^{(+)}(X)^{(-)}$ 、 $-(C=O)NH(CH_2)_m(NR^1)_2$ ； $-Si(OR^1)_3$ 、 $-Si(OR^1)_2 R^1$ 、 $-Si(OR^1)(R^1)_2$ 、 $-Si(R^1)_3$ ； $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ ； $-C \equiv N$ ；オキシラニル； $-NH(C=O)NH_2$ 、 $-NH(C=O)NHR^1$ 、 $-NH(C=O)N(R^1)_2$ ；

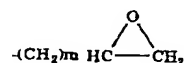
[化9]



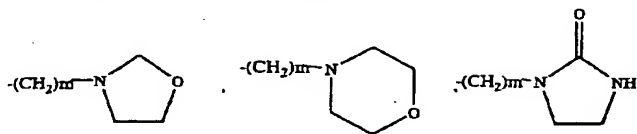
$-CH_2 C_n F_{2n+1}$ 、 $-CH_2 CH_2 C_n F_{2n+1}$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2 C_n F_{2n} H$ 、 $-CH_2 CH_2 C_n F_{2n} H$ ； $-P(=O)(OR^1)_3$ ； $-S(=O)_2(OR^1)_2$ から選択され； A^3 および A^4 は独立して、 $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 R^1 から選択され； G^1 および G^2 は独立して、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-(CH_2)_m CO_2 R^1$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ から選択され； M^1 および M^2 は独立して、 $-H$ 、 $-C \equiv N$ 、 $-(C=O)OR^1$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ から選択され； Q は、 $C_1 \sim C_8$ の直鎖もしくは分岐のアルキル、 OR^3 、アゾ開始剤（アゾニトリル、アゾアミジン、環状アゾアミジン、アゾアミド、アゾアルキル類）のラジカル分解からの残基、例えば $-C(R^4)_2 C \equiv N$ であり； R は、 $C_1 \sim C_5$ の直鎖もしくは分岐のアルキル；1～5 個の二重結合を有する $C_2 \sim C_5$ の直鎖もしくは分岐のアルケニル； $C_6 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_8$ シクロアルケニル；フェニル、 $(CH_2)_m$

-フェニル、1-もしくは2-ナフチル、-4-ベンゾイルフェニル（ここで、任意のフェニル基が2個までの R^2 で置換できる）、アントラセニル、アントラセニルメチル； $-(CH_2)_m O(C=O)R^1$ 、 $-(CH_2)_m (C=O)OR^1$ ； $-(CH_2)_m (C=O)R^1$ ； $-(CH_2)_m (C=O)NH_2$ 、 $-(CH_2)_m (C=O)NHR^1$ 、 $-(CH_2)_m (C=O)NH(R^1)_2$ ； $-(CH_2)_m N(R^1)_2$ ； $-(CH_2)_m NH_3^{(+)}(X)^{(-)}$ ； $-(CH_2)_m O R^1$ 、 $-(CH_2 CH_2 O)_m R^1$ 、 $-(CH_2 CH(CH_3) O)_m R^1$ 、-2-テトラヒドロフラン； $-(CH_2)_m N=C=O$ ； $-CH_2 C_n F_{2n+1}$ 、 $-CH_2 CH_2 C_n F_{2n+1}$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2 C_n F_{2n} H$ 、 $-CH_2 CH_2 C_n F_{2n} H$ ；

[化10]



多不飽和植物油から誘導された1~5個のエポキシ基を有する線状アルカン; $-(CH_2)_p OH$ 、 $-(CH_2 CH_2 O)_m H$ 、 $-[CH_2 CH(CH_3) O]_m H$;
 $-(CH_2)_m Si(OR^1)_3$ 、 $-(CH_2)_m Si$



$-(CH_2)_m O(C=O)CH_2(C=O)R^1$ であり;
 R^1 は独立して、 $C_1 \sim C_8$ 直鎖もしくは分岐のアルキル(ここで、 $(R^1)_2$ は $C_6 \sim C_8$ シクロアルキル基を構成することができる); フェニル、 $-CH_2$ フェニルから選ばれ;
 R^2 は、 $C_1 \sim C_8$ 直鎖もしくは分岐のアルキル、 $C_1 \sim C_8$ 直鎖もしくは分岐のアルコキシ、 $-CHO$ 、 $-(C=O)OR^1$ 、 $-N(R^1)_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-(C=O)N(R^1)_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-(C=O)R^1$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ であり;
 R^3 は、 $-H$ 、 $C_1 \sim C_8$ 直鎖もしくは分岐のアルキル、 $-R^1(C=O)$ 、 $-R^1(C=O)O$ であり;
 R^4 は、 $C_1 \sim C_8$ 直鎖アルキル、 $C_6 \sim C_8$ シクロアルキル(ここで、2つの隣接する R^4 基は一緒になって5~8員環を形成することができる)、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ置換された直鎖もしくは分岐の $C_1 \sim C_8$ アルキル基であり;
 $(X)^{(-)}$ は、 $-F^{(-)}$ 、 $-Cl^{(-)}$ 、 $-Br^{(-)}$ 、 $-I^{(-)}$ 、 $-HS^{(-)}$ 、 $O_4^{(-)}$ 、 $-H_2PO_3^{(-)}$ であり;
 Y は、 $-OH$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-NH_2$ 、 $-N(R^1)_2$ であり;
 m は1~8であり、
 n は1~18であり、
 p は2~8であり、
 x は0~49であり、
 y は0~49であり、

$(R^1)(OR^1)_2$ 、 $-(CH_2)_m Si(R^1)_2$
 OR^1 、 $-(CH_2)_m Si(R^1)_3$;
 【化11】

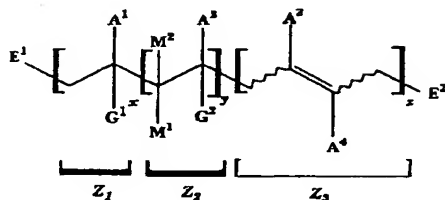
z は0~49であり、

$x+y+z \leq 49$ であるの第2のオリゴマーを含む混合物。

【請求項21】 該オリゴマーが、 n -アルキル(メタ)アクリレート、分岐したアルキル(メタ)アクリレート、シクロアルキル(メタ)アクリレート、直鎖もしくは分岐のハロアルキル(メタ)アクリレート、芳香族アルキル(メタ)アクリレート、芳香族(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、複素環式(メタ)アクリレート、アミノアルキル(メタ)アクリレート、エーテル含有(メタ)アクリレート、ケイ素含有(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、エポキシド含有(メタ)アクリレート、不飽和アルキル(メタ)アクリレート、多不飽和植物油から誘導された(メタ)アクリレートエステル、末端アルケン、アルアルケン、複素環式アルケン、ジエン、ハロゲン化ビニル、ビニルエステル、ビニルケトン、ビニル官能性を有するアルデヒド、エポキシアルケン、ビニルモノマー、ビニルシラン、アルコキシビニルシラン、不飽和ジエステルおよび官能性(メタ)アクリレートからなる群より選択される少なくとも1のエチレン性不飽和モノマーから形成される請求項20記載の混合物。

【請求項22】 (a) 式(I):

【化12】

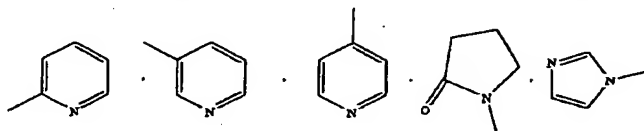


ここで、 A 、 A^1 および A^2 は独立して、 $-H$; 任意的に Y 基で置換された $C_1 \sim C_8$ 直鎖もしくは分岐のアルキル; 任意的に1~2の Y 基で置換された、1~5個の二重結合を有する $C_2 \sim C_6$ 直鎖もしくは分岐のアルケニル; $C_6 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_8$ シクロアルケニル; フェニル、 $(CH_2)_m$ -フェニル、1

もしくは2-ナフチル; $-(C=O)H$; $-C(OR^1)_2H$; $-(C=O)R^1$ 、 $-(C=O)CF_3$; $-C(OR^1)_2R^1$; $-(C=O)OR$ 、 $-O(C=O)R^1$; $-(C=O)Cl$; $-O(C=O)OR^1$; $-OR$; $-(C=O)NH_2$ 、 $-(C=O)NHR^1$ 、 $-(C=O)N(R^1)_2$ 、 $-NH(C=O)R^1$ 、-

11

NH (C=O) H, - (C=O) NH (CH₂)_m (N H₃)⁽⁺⁾ (X)⁽⁻⁾, - (C=O) NH (C H₂)_m (NR¹)₂; -Si (OR¹)₃, -Si (OR¹)₂ R¹, -Si (OR¹) (R¹)₂, -S

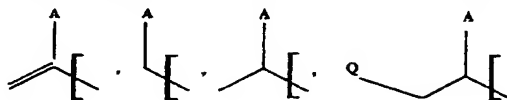


12

i (R¹)₃; -F, -Cl, -Br, -I; -C≡N; オキシラニル; -NH (C=O) NH₂, -NH (C=O) NHR¹, -NH (C=O) N (R¹)₂; 【化13】

-CH₂ C_n F_{2n+1}, -CH₂ CH₂ C_n F_{2n+1}, -CH (CF₃)₂, -CH₂ C_n F_{2n} H, -CH₂ CH₂ C_n F_{2n} H; -P (=O) (OR¹)₃; -S (=O)₂ (OR¹)₂; -S (=

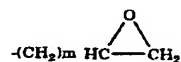
O)₂ R¹ から選択され; A³ およびA⁴ は独立して, -H, -F, -Cl, -Br, R¹ から選択され; E¹ およびE² は独立して, -H, 【化14】



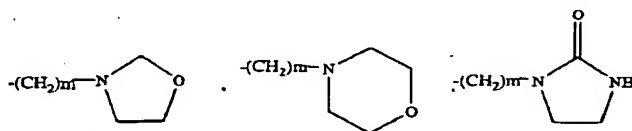
から選択され; G¹ およびG² は独立して, -H, -C H₃, - (CH₂)_m CO₂ R¹, -F, -Cl, -Br, -Iから選択され; M¹ およびM² は独立して, -H, -C≡N, - (C=O) OR¹, -F, -Cl, -Br, -Iから選択され; Qは, C₁ ~ C₈ 直鎖もしくは分岐のアルキル, OR³, アゾ開始剤 (アゾニトリル, アゾアミジン, 環状アゾアミジン, アゾアミド, アゾアルキル類) のラジカル分解からの残基, 例えば-C (R⁴)₂ C≡Nであり; Rは, C₁ ~ C₈ 直鎖もしくは分岐のアルキル; 1~5個の二重結合を有するC₂ ~ C₆ 直鎖もしくは分岐のアルケニル; C₅ ~ C₈ シクロアルキル, C₅ ~ C₈ シクロアルケニル; フェニル, (CH₂)_m -フェニル, 1-もしくは2-ナフチル, -4-ベンゾイルフェニル (ここで, 任意のフェニル基が2個までのR² で置換できる), アントラセニル, アントラセニルメチル; - (CH₂)_m O (C=O) R¹, - (CH₂)_m (C=O) OR¹; - (CH₂)_m (C=O) R¹; - (CH₂)_m (C=O) NH₂, - (CH₂)_m (C=O) NHR¹, - (CH₂)

20 m (C=O) NH (R¹)₂; - (CH₂)_m N (R¹)₂; - (CH₂)_m NH₂; s⁽⁺⁾ (X)⁽⁻⁾; - (CH₂)_m OR¹, - (CH₂)_m CH₂ O)_m R¹, - (CH₂ CH (CH₃) O)_m R¹, -2-テトラヒドロフラン; - (CH₂)_m N=C=O; -CH₂ C_n F_{2n+1}, -CH₂ CH₂ C_n F_{2n+1}, -CH (CF₃)₂, -CH₂ C_n F_{2n} H, -CH₂ CH₂ C_n F_{2n} H; 【化15】

30



多不飽和植物油から誘導された1~5個のエポキシ基を有する線状アルカン; - (CH₂)_m OH, - (CH₂)_m CH₂ O)_m H, - [CH₂ CH (CH₃) O]_m H; - (CH₂)_m Si (OR¹)₃, - (CH₂)_m Si (R¹) (OR¹)₂, - (CH₂)_m Si (R¹)₂ OR¹, - (CH₂)_m Si (R¹)₃; 【化16】



- (CH₂)_m O (C=O) CH₂ (C=O) R¹ であり; R¹ は独立して, C₁ ~ C₈ 直鎖もしくは分岐のアルキル (ここで, (R¹)₂ はC₅ ~ C₈ シクロアルキル基を構成することができる); フェニル, -CH₂ フェニルから選ばれ; R² は, C₁ ~ C₆ 直鎖もしくは分岐のアルキル, C₁ ~ C₆ 直鎖もしくは分岐のアルコキ

シ, -CHO, - (C=O) OR¹, -N (R¹)₂, -NO₂, - (C=O) N (R¹)₂, -CF₃, - (C=O) R¹, -F, -Cl, -Br, -Iであり; R³ は, -H, C₁ ~ C₈ 直鎖もしくは分岐のアルキル, -R¹ (C=O), -R¹ (C=O) Oであり; R⁴ は, C₁ ~ C₈ 直鎖アルキル, C₅ ~ C₈ シクロア

50

ルキル（ここで、2つの隣接するR⁴基は一緒になって5～8員環を形成することができる）、C₁～C₄アルコキシ置換された直鎖もしくは分岐のC₁～C₈アルキル基であり；(X)⁽⁻⁾は、-F⁽⁻⁾、-Cl⁽⁻⁾、-Br⁽⁻⁾、-I⁽⁻⁾、-HSO₄⁽⁻⁾、-H₂PO₃⁽⁻⁾であり；Yは、-OH、-F、-Cl、-Br、-I、-NH₂、-N(R¹)₂であり；mは1～8であり、nは1～18であり、pは2～8であり、xは0～49であり、yは0～49であり、zは0～49であり、x+y+z≤49であるを有する少なくとも1のオリゴマー；

(b) 少なくとも1の界面活性剤；ならびに

(c) 水から本質的になる組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、連続重合法およびその生成物に関する。特に、本発明は、オリゴマーを製造するための高温高压の連続重合法に関する。より詳細には、末端が不飽和のオリゴマーおよび完全に飽和にされたオリゴマーを製造するための高温高压の連続重合法に関する。本明細書および特許請求の範囲で使用する「オリゴマー」は、50未満の重合度（「dP」）を有するポリマーのことをいう。

【0002】

【従来の技術】従来、低分子量ポリマーを製造するための安くて効率のよいかつ環境に安全な方法が長く捜し求められてきた。しかし、このような低分子量のポリマーの製造は、困難であることが知られていた。

【0003】低分子量ポリマーを得るための1つの方法は、有効な連鎖移動剤の使用を介するものであるが、このアプローチはいくつか欠点を有する。第1に、このアプローチは、連鎖移動剤の構造をポリマー鎖中に組込む。このことは、その構造がポリマーの性質に対して、分子量が減るにつれて増大する影響を及ぼすので、望ましくない。さらに、普通使用される連鎖移動剤はメルカプタン類である。これらの物質は高価であり、その存在は不快なおいを生ずる。他の一般的な連鎖移動剤は次亜リン酸塩、重亜硫酸塩およびアルコールである。これらはまた、プロセスのコストに加算され、ポリマーに官能性を与え、生成物中に塩を導入し得るし、生成物の分離工程を必要とする場合がある。

【0004】ポリマーの分子量を下げる別の方法は、開始剤の量を増やすことによる。このアプローチは、製造コストを著しく増大させ、ポリマー鎖の分解、架橋および、生成物中に残留する高濃度の未反応開始剤を生じる場合がある。さらに、多量の開始剤はまた、ポリマー混

合物中に多量の塩副生物を生じ得、これは、多くの用途において性能に有害であると知られている。同じことが、連鎖停止剤、例えばメタ重亜硫酸ナトリウムについていえる。水性の重合のために好ましいフリーラジカル開始剤は、過酸化水素である。それは比較的安価であり、毒性が低く、有害な塩副生物を生成しない。しかしながら、過酸化水素は一般に、便利な重合温度では有効に分解せず、重合を行うのに十分なラジカルを生成するために普通、大量に使用しなければならない。

10 【0005】高濃度の金属イオンがまた、単独もしくは多量の開始剤と一緒に、分子量を調節するための手段として試みられてきた。そのようなアプローチは、ポリマー生成物中の金属イオン汚染物質を許容することができないいくつかの製品においては適当でなく、それは例えば製薬、医療および電子用途である。さらに、使用される金属イオンによっては、生成物は金属イオンの存在によって変色される場合がある。

【0006】米国特許明細書第4,680,352号および米国特許明細書第4,694,054号は、分子量を調節するために金属キレート連鎖移動剤を使用する、低分子量の末端不飽和オリゴマーを製造する方法を開示する。これらの方法は、上記した多量の金属イオンを使用する方法と同じ問題を有する。さらに、金属キレート連鎖移動剤を使用する方法はβ-開裂反応を受けるので、ホモメタクリレート主鎖を有するオリゴマーを製造するのに限定される。

【0007】ヨーロッパポリマージャーナル(European Polymer Journal)、第8巻、321～328頁(1972年)においては、フェイト(Feit)が、電子陰性基を有するビニルモノマーの末端不飽和オリゴマーおよびコオリゴマーを製造するための多段階合成法を記載する。そこに記載された方法は、活性化されたオレフィンへの酢酸エステル誘導体の塩基触媒付加、次いで1つのエステル基の加水分解、次いでマニッヒ反応(Mannich reaction)により末端二重結合を導入することを必要とする。この3段階プロセスが繰り返されて、1つの追加のマー(mer)を有する末端不飽和のオリゴマーを製造する。この方法は、かなり複雑で高価で、かつ時間がかかるという欠点を有する。

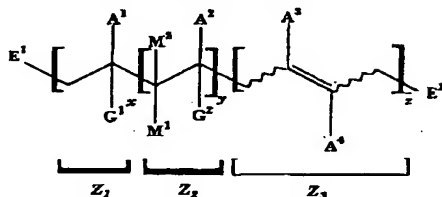
【0008】米国特許明細書第5,710,227号は、アクリル酸およびその塩並びに、他のエチレン性不飽和モノマーとのアクリル酸およびその塩から形成される末端不飽和のオリゴマーを製造するための高温連続重合法を開示する。この高温連続重合法は、アクリル酸から形成される末端不飽和のオリゴマーを製造するための先に公知の方法に関連する問題の多くを解決する。しかしながら、ニート(neat)多くのアクリル酸製品は個体であり、よって製品を扱い、使用するために溶媒を添加する必要がある。

【0009】米国特許明細書第4,356,288号は、触媒量のアルコキシドアニオンの存在下で行ったアニオン性重合反応による、約6~30の重合度を有するアクリル酸のエステルから形成された末端不飽和のオリゴマーの製造を開示する。この方法は比較的複雑である。この方法は水分の存在によって阻害される（最終生成物の収率および均一性を低下させる）ので、実施可能な工業用のプロセスではない。

【0010】超臨界流動状態での化学工学 (Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions)、515~533頁（1983年）において、メツガー (Metzger) らは、滞留時間5分間の流動反応器中で、200バールの圧力および340~420℃の温度で、ベンゼン中のメチルアクリレートの二量化および三量化を開示する。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ホモメタクリレート主鎖またはカルボン酸含有モノマー残基主鎖のみを有するオリゴマーを形成することに限定されず、かつオリゴマーの製造または使用において水または他の溶媒を必要としない重合方法を提供することによって、オリゴマーを製造するための以前に公知の方法に関連する問題を克服しようとするものである。本発明はまた、その純度および組成により、感水性でなくまたは変色されていない、かつニートで与えられたときに液体である、



ここで、A、A' および A'' は独立して、-H；任意的に Y 基で置換された C₁ ~ C₆。直鎖もしくは分岐のアルキル；任意的に 1~2 の Y 基で置換された、1~5 個の二重結合を有する C₂ ~ C₆。直鎖もしくは分岐のアルケニル；C₆ ~ C₈ シクロアルキル、C₆ ~ C₈ シクロアルケニル；フェニル、(CH₂)_m-フェニル、1-もしくは 2-ナフチル；-(C=O)H；-C(OR¹)₂H；-(C=O)R¹、-(C=O)CF₃；-C(OR¹)₂R¹；-(C=O)OR、-O(C=O)R¹；-(C=O)Cl；-O(C=O)OR¹；-OR；-(C=O)NH₂、-(C=O)NHR¹、

金属、塩および界面活性剤の汚染物質を含まないオリゴマーを提供する。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、重合された単位としてカルボン酸含有モノマーを含まない、末端不飽和のオリゴマーおよび完全に飽和にされたオリゴマーを製造するための連続方法であって、(1) (i) 反応混合物の重量に対して 0.5~99.95 重量%の、少なくとも 1 のエチレン性不飽和モノマー；および (ii) モノマーの重量に対して 0.05~25 重量%の少なくとも 1 のフリーラジカル開始剤を含む、カルボン酸モノマーおよびその塩を実質的に含まない反応混合物を形成する工程；ならびに (2) 反応混合物を加熱域を連続的に通過させ、ここで反応混合物が、少なくとも 150℃の温度および少なくとも 30 バールの圧力に 0.1 秒~4 分間保持されて、末端不飽和のオリゴマーを形成する工程を含む連続方法に関する。

【0013】さらに、本発明は、末端不飽和のオリゴマーを水素化するさらなる工程を含む、完全に飽和されたオリゴマーを製造するための方法に関する。本発明はまた、酢酸ビニルのオリゴマーおよびビニルアルコールのオリゴマーを形成するための方法に関する。

【0014】本発明の方法は、次式：

【0015】

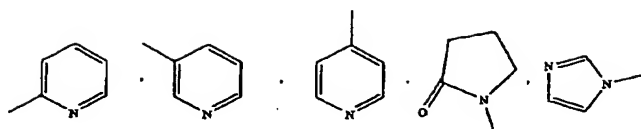
【化17】

- (C=O)N(R¹)₂、-NH(C=O)R¹、-NH(C=O)H、-(C=O)NH(CH₂)_m(NH₃)⁽⁺⁾(X)⁽⁻⁾、-(C=O)NH(C(CH₂)_m(NR¹)₂；-Si(OR¹)₃、-Si(OR¹)₂R¹、-Si(OR¹)(R¹)₂、-Si(R¹)₃；-F、-Cl、-Br、-I；-C≡N；オキシラニル；-NH(C=O)NH₂、-NH(C=O)NHR¹、-NH(C=O)N(R¹)₂；

【0016】

【化18】

17

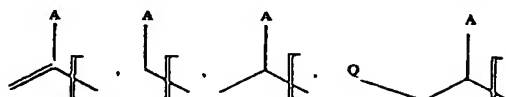

$$\begin{aligned} & -\text{CH}_2 \text{ C}_n \text{ F}_{2n+1}, -\text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ C}_n \text{ F}_{2n+1}, -\text{CH} (\text{CF}_3)_2, -\text{CH}_2 \text{ C}_n \text{ F}_{2n} \text{ H}, \\ & -\text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ C}_n \text{ F}_{2n} \text{ H}; -\text{P} (= \text{O}) (\text{OR}^1)_3; -\text{S} (= \text{O})_2 (\text{OR}^1); -\text{S} (= \text{O})_2 \text{R}^1 \text{ から選択され;} \end{aligned}$$

【0017】 A^3 および A^4 は独立して、 $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 R^1 から選択され：

【0018】 E^1 および E^2 は独立して、 $-H$ 、

10 【0 0 1 9】

【化19】



から選択され：

【0020】 G^1 および G^2 は独立して、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-(CH_2)_mCO_2R^1$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ から選択され；

【0021】M¹ およびM² は独立して、-H、-C≡N、-(C=O)OR¹、-F、-Cl、-Br、-I から選択され；

【0022】Qは、C₁～C₈。直鎖もしくは分岐のアルキル、OR³、アゾ開始剤（アゾニトリル、アゾアミジン、環状アゾアミジン、アゾアミド、アゾアルキル類）のラジカル分解からの残基、例えば-C(R⁴)₂、C≡Nであり；

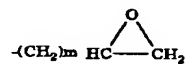
【0023】Rは、 $C_1 \sim C_5$ 。直鎖もしくは分岐のアルキル；1～5個の二重結合を有する $C_2 \sim C_5$ 。直鎖もしくは分岐のアルケニル； $C_6 \sim C_8$ 。シクロアルキル、 $C_6 \sim C_8$ 。シクロアルケニル；フェニル、 $(C_6H_5)_m$ －フェニル、1－もしくは2－ナフチル、－4－ベンゾイルフェニル（ここで、任意のフェニル基が2個までの R^2 で置換できる）、アントラセニル、アントラセニルメチル； $-(CH_2)_mO(C=O)R^1$ 、 $-(CH_2)_m(C=O)OR^1$ ； $-(CH_2)_m(C=O)R^1$ ； $-(CH_2)_m(C=O)NH_2$ 、 $-(CH_2)_m$

$$\begin{aligned} &_2)_m \text{ (C=O) NHR}^1, -(\text{CH}_2)_m \text{ (C=O)} \\ &\text{NH (R}^1)_2; -(\text{CH}_2)_m \text{N (R}^1)_2; -(\text{C} \\ &\text{H}_2)_m \text{NH}_3^{(+)} \text{ (X)}^{(-)}; -(\text{CH}_2)_m \text{O} \end{aligned}$$

20 R^1 、 $-(CH_2 CH_2 O)_m R^1$ 、 $-(CH_2 CH$
 $(CH_3) O)_m R^1$ 、 -2 -テトラヒドロフランル;
 $-(CH_2)_m N=C=O$; $-CH_2 C_n F_{2n+1}$ 、
 $-CH_2 CH_2 C_n F_{2n+1}$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、
 $-CH_2 C_n F_{2n} H$ 、 $-CH_2 CH_2 C_n F_{2n} H$;

【0024】

【化20】

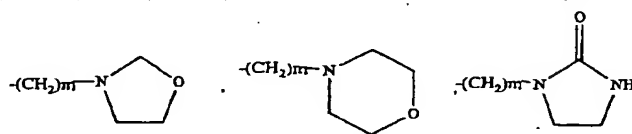


30

多不飽和植物油から誘導された1～5個のエポキシ基を有する線状アルカン； $-(CH_2)_n OH$ 、 $-(CH_2 CH_2 O)_m H$ 、 $-[CH_2 CH(CH_3)O]_m H$ ； $-(CH_2)_m Si(OR^1)_3$ 、 $-(CH_2)_m Si(R^1)(OR^1)_2$ 、 $-(CH_2)_m Si(R^1)_2 OR^1$ 、 $-(CH_2)_m Si(R^1)_3$ ；

【0025】

【化2 1】


$$-(\text{CH}_2)_m \text{O} (\text{C}=\text{O}) \text{CH}_2 (\text{C}=\text{O}) \text{R}' \text{ であ}$$

【0026】 R^1 は独立して、 $C_1 \sim C_8$ 、直鎖もしくは分岐のアルキル（ここで、 $(R^1)_2$ は $C_6 \sim C_8$ 、シクロアルキル基を構成することができる）；フェニル、 $-CH_2$ 、フェニルから選ばれ；

【0027】 R^2 は、 $C_1 \sim C_6$ 直鎖もしくは分岐のアルキル、 $C_1 \sim C_6$ 直鎖もしくは分岐のアルコキシ、 $-CHO$ 、 $-(C=O)OR^1$ 、 $-N(R^1)_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-(C=O)N(R^1)_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-(C=O)R^1$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ であり；

50 【0028】 R^3 は、 $-H$ 、 $C_1 \sim C_8$ 直鎖もしくは分

岐のアルキル、 $-R^1$ ($C=O$)、 $-R^1$ ($C=O$) O であり；

【0029】 R^4 は、 $C_1 \sim C_{18}$ 直鎖アルキル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル（ここで、2つの隣接する R^4 基は一緒になって5～8員環を形成することができる）、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ置換された直鎖もしくは分岐の $C_1 \sim C_8$ アルキル基であり；

【0030】 $(X)^{(-)}$ は、 $-F^{(-)}$ 、 $-Cl^{(-)}$ 、 $-Br^{(-)}$ 、 $-I^{(-)}$ 、 $-HS$ $O_4^{(-)}$ 、 $-H_2PO_3^{(-)}$ であり；

【0031】 Y は、 $-OH$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-NH_2$ 、 $-N(R^1)_2$ であり； m は1～8であり、 n は1～18であり、 p は2～8であり、 x は0～49であり、 y は0～49であり、 z は0～49であり、 $x+y+z \leq 49$ である、を有するオリゴマーを製造するのに有用である。

【0032】本発明はまた、次の：

(1) 混合物の重量に対して約50～90重量%の、式(I)の末端不飽和を有する第1のオリゴマー【ここで、 E^1 および E^2 の少なくとも1が、式(II)：

【0033】

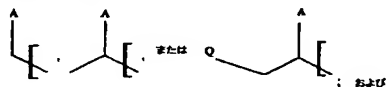
【化22】



の末端基であり、 E^1 および E^2 のうちの1つのみが式(I)の末端基であるとき、他の基は、 H 、

【0034】

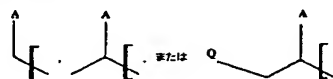
【化23】



から独立して選択される]、ならびに(2)混合物の重量に対して約10～50重量%の、式(I)の末端不飽和を有さない第2のオリゴマー【ここで、 E^1 および E^2 は独立して、

【0035】

【化24】



から選択される]を含む混合物に関する。

【0036】ここで使用されるように、「(メタ) アクリレート」という語は、メタクリレートおよびアクリレートのことをいい、「(メタ) アクリレートの」という語は、メタクリレートのおよびアクリレートのことをい

い、「(メタ) アクリルアミド」という語は、メタクリルアミドおよびアクリルアミドのことをいう。ここで使用されるように、「実質的に含まない」という語は、0.5重量%未満を意味する。ここで使用されるように、「周囲条件 (ambient condition)」という語は、20～40℃の温度および1バールの圧力におけることを意味する。ここで使用されるように、「ホモオリゴマー」という語は、同じモノマー単位を含むオリゴマーを意味し、「コオリゴマー」という語は、少なくとも2の異なるモノマー単位を含むオリゴマーを意味する。ここで使用されるように、「ニート」という語は、オリゴマーのみを含み、溶媒および他の添加剤を実質的に含まない組成物を意味する。ここで使用されるように、「カルボン酸含有モノマーおよびその塩」という語句は、モノエチレン性不飽和のモノカルボン酸、およびそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびアンモニウム塩ならびに、モノエチレン性不飽和のジカルボン酸、およびそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびアンモニウム塩および、シス-ジカルボン酸の無水物を意味する。

【0037】本発明の方法の第1の工程は、(a) 反応混合物の0.5～99.95重量%の、少なくとも1のエチレン性不飽和モノマー；および(b) エチレン性不飽和モノマーの重量に対して0.05～25重量%の少なくとも1のフリーラジカル開始剤を含む、カルボン酸含有モノマーおよびその塩を実質的に含まない反応混合物を形成することである。

【0038】好ましくは反応混合物は、反応混合物の重量に対して10～99.9重量%、最も好ましくは50～98重量%の少なくとも1のエチレン性不飽和モノマーを含む。好ましくは反応混合物は、エチレン性不飽和モノマーの重量に対して0.1～5重量%、最も好ましくは1～2重量%の少なくとも1のフリーラジカル開始剤を含む。

【0039】本発明の方法は、カルボン酸含有モノマーおよびその塩を除く、任意のエチレン性不飽和モノマーを重合するのに適している。適当なモノマーは、これに限定されることはないが、 n -アルキル(メタ)アクリレート、例えばメチルアクリレート、ブチルメタクリレート、オクタデシルアクリレート；分岐したアルキル(メタ)アクリレート、例えばイソプロピルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルメタクリレート；シクロアルキル(メタ)アクリレート、例えばシクロペンチルメチルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート；直鎖もしくは分岐のハロアルキル(メタ)アクリレート、例えば2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクチルアクリレート；芳香族アルキル(メタ)アクリレー

ト、例えばベンジルアクリレート、4-クロロフェネチルメタクリレート；芳香族（メタ）アクリレート、例えばフェニルアクリレート、4-ベンゾイルフェニルアクリレート；ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート；複素環式（メタ）アクリレート、例えば3-オキサゾリジニルエチルメタクリレート、N-エチル-エチレンウレイドメタクリレート；アミノアルキル（メタ）アクリレート、例えばN、N-ジメチルアミノエチルアクリレートおよび2-アミノエチルアクリレートの酸塩、N、N-ジエチルアミノプロピルメタクリレート；エーテル含有（メタ）アクリレート、例えばエトキシエチルアクリレート、2-テトラヒドロフランアクリレート、メタクリル酸のポリアルコキシ化されたエステルのエチルエーテル；ケイ素含有（メタ）アクリレート、例えばトリメトキシシリルプロピルアクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、イソプロポキシジメチルシリルプロピルアクリレート；（メタ）アクリルアミド、例えばN-メチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド；エポキシ含有（メタ）アクリレート、例えばグリシジル（メタ）アクリレート、一部または全部エポキシ化された多不飽和植物油から誘導された（メタ）アクリレート；不飽和アルキル（メタ）アクリレート、例えばビニルアクリレート、アリルメタクリレート、2、4-ヘキサジエニルメタクリレート；多不飽和植物油から誘導された（メタ）アクリレートエステル；末端アルケン、例えばエチレン、1-ヘキセン、3-ビニルシクロヘキセン；アルアルケン、例えばスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-ベンゾイルスチレン、4-N、N-ジメチルアミノスチレン；複素環式アルケン、例えば2、3または4-ビニルピリジンおよびN-ビニルイミダゾール；ジエン、例えばブタジエン、イソプレン、ビニリデンクロリド、ビニルフロリド；ハロゲン化ビニル、例えば塩化ビニル、テトラフルオロエチレン；ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、安息香酸ビニル；ビニルケトン、例えばメチルビニルケトン；ビニル官能性を有するアルデヒド、例えば（メタ）アクロレインおよびそのアセタール誘導体；エポキシアルケン、例えば3、4-エポキシブテン-1-エン；ビニルモノマー、例えば（メタ）アクリロニトリル、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、フマロニトリル；ビニルシランおよびアルコキシビニルシラン、例えばビニルトリメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジエトキシメチルシラン；不飽和ジエステル、例えばジメチルマレート、ジブチルマレート、ジエチルイタコネート；官能性（メタ）アクリレート、例えばイソシアナトエチルメタクリレート、アクリロイルクロリド、アセトアセトキシエチルメタクリレートを含む。

【0040】好ましいエチレン性不飽和モノマーは、約5〜約10の重合度を有するそれらのニートのホモオリゴマーが周囲条件下で液体であるモノマーを含む。

【0041】本発明の方法を行うために適当な開始剤は、任意の慣用のフリーラジカル開始剤であり、これに限定されることはないが、過酸化水素、ある種のアルキルヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーエステル、パーカーボネート、パーサルフェート、過酸、酸素、ケトンパーオキシド、アゾ開始剤およびそれらの組合せを含む。いくつかの適当な開始剤のうちの具体例は、過酸化水素、酸素、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ジターシャリブチルパーオキシド、ターシャリアミルヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシドおよびそれらの組合せを含む。

【0042】この方法は溶媒を必要としないし、また溶媒を使用しないのが好ましいけれど、モノマーは希釈溶液として重合することができる。反応混合物は、反応混合物の0〜99.5重量%、好ましくは反応混合物の30〜97重量%、最も好ましくは反応混合物の50〜95重量%の濃度で、1またはそれ以上の溶媒を含むことができる。反応混合物中の1またはそれ以上の溶媒の相対量が減少するにつれて、特に60%以下では、得られるオリゴマー混合物の分子量および分散度（polydispersity）が増加する。本発明の方法のために適当な溶媒は、特にプロセスの超臨界流体条件下で、1またはそれ以上のモノマーおよびそれから形成されるオリゴマーを溶解することができるものである。本発明のために適当な溶媒としては、例えば、エーテル例えばテトラヒドロフラン、ケトン例えばアセトン、エステル例えば酢酸エチル、アルコール例えばメチルアルコールおよびブチルアルコール、アルカン例えばヘキサンおよびヘプタン、芳香族炭化水素例えばベンゼン、トルエンおよびキシレン、超臨界流体、例えば二酸化炭素、水、およびそれらの混合物を含む。超臨界流体、例えば二酸化炭素は特に有用である。というのは、溶媒を生成物から容易に取り除き、リサイクルすることができるからである。

【0043】本発明の方法の第2の工程においては、反応混合物は加熱域を連続して通過させられる。ここで、反応混合物は、昇圧下で少なくとも150℃の温度に保持される。反応混合物が形成されたら、通過している反応混合物をできるだけ速く重合温度に達するようにするのが好ましい。好ましくは反応混合物は、2分間以内、より好ましくは1分間以内、最も好ましくは30秒間以内に重合温度に達する。反応温度に達する前に、反応混合物は、任意の適当な温度、好ましくは室温〜450℃の温度、最も好ましくは室温から60℃〜400℃の温度であることができる。オリゴマー化は、少なくとも150℃の温度で行い、好ましくは200〜500℃の範囲の温度で行い、最も好ましくは275〜450℃の範

囲の温度で行う。150℃より下の温度では、オリゴマーの分子量が増加し、副生物、特に非末端不飽和化合物の相対量が増加する。

【0044】本発明の方法の昇温下でのオリゴマー化は速い。かくして、反応混合物は、0.1秒～4分間、好ましくは0.5秒～2分間、最も好ましくは1秒～1分間もの少ない時間重合温度に保持されることができる。反応混合物が重合温度にさらされる時間を延長すると、末端不飽和オリゴマーの収率が低下する。しかしながら、重合温度での延長された時間は、モノマーの転化率および形成される生成物の分子量の両方にほとんど影響しないことがわかった。

【0045】重合の昇温条件は、重合反応器が少なくとも30バールの加圧下で操作でき、反応器の内容物を反応温度で流体として保持することを必要とする。一般に、70～350バール、より好ましくは200～300バールで重合を行うのが好ましい。

【0046】本発明の方法においては、エチレン性不飽和モノマー、開始剤および任意的に溶媒を合わせて、反応混合物を形成する。反応混合物の成分を合わせる順序は、本発明の方法においては重要ではない。本発明の1の実施態様においては、1またはそれ以上の溶媒を使用し、1またはそれ以上の溶媒を高められた温度に加熱し、1またはそれ以上のモノマーおよび少なくとも1の開始剤を加熱した溶媒に加えて、反応混合物を形成することが望ましい。開始剤を最後に添加するのが好ましい。反応混合物は、オリゴマー化の温度より下、その温度またはそれより上の温度で形成され得る。本発明の1の実施態様においては、オリゴマー生成物の昇温下において、オリゴマー生成物の所望の流動性および粘度特性を保持しながら、追加の量の溶媒をオリゴマー生成物に加えることが望ましい。

【0047】本発明の方法において使用するのに適当な反応器は、可動部分を持たず、連続の安定した状態の流れを可能にし、かつ昇温および加圧下で操作できる任意の断面形状を有する管状反応器を含む。そのような反応器は典型的には、不活性物質、例えばステンレス鋼またはチタンから作られる。反応器は、効果的な温度および圧力制御を可能にする、任意の長さおよび断面積を有することができる。

【0048】本発明のオリゴマー生成物の最終的な適用に応じて、反応混合物は任意的に、金属イオン例えば銅、ニッケルもしくは鉄イオンまたはそれらの組合せを含むことができる。しかしながら、それらの存在は好ま

しくはない。

【0049】本発明の方法は一般に、反応混合物中に存在する1またはそれ以上のモノマーの初期量に対して10%から95%より上の、モノマーのオリゴマー生成物への相対的転化率をもたらす。オリゴマー混合物中の残留モノマー量が特定の用途のために許容できないほどの高さである場合には、当業者に公知の任意のいくつかの技術（ロータリーエバポレーター蒸発、蒸留および減圧蒸留を含む）によって、その量を減らすことができる。

10 好ましくは、オリゴマー混合物中に存在し得るいかなる残留モノマーも蒸留させられ、または「ストリップング」され、かつ後の使用のためにリサイクルされる。

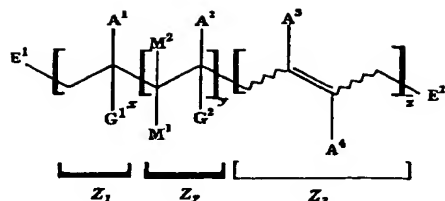
【0050】本発明の方法は、低分子量かつ狭い分散度を有するオリゴマーを生じる。さらに、本方法の実施態様は、有機溶媒の除去を必要とせず（本方法において何も使用しなければ）、多量の塩で汚染されていない生成物を生じる。本発明の方法は、5,000より下、好ましくは3,000より下、最も好ましくは200～1,000の数平均分子量を有するオリゴマーを製造するの
20 に使用され得る。

【0051】本発明の方法は、任意の第3の工程を含むことができ、ここでは、末端不飽和オリゴマーの末端不飽和が、溶媒を使用して、または使用しないで、当業者に公知の条件下での水素化により除去される。好ましくは水素化は、アルカリ金属塩担体上の広く種々の水素化触媒を用いて行うことができる。好ましい金属触媒は、化学および工学ニュース (Chemical and Engineering News)、63 (5)、27、1985年に発行された元素の周期律表の3、4、
30 5、6、7、8、9、10、11または12族から選択される金属を含むものを含み、これは好ましくは、不飽和オリゴマー1グラム当たり0.001～5.0グラム、好ましくは0.02～2.0グラムの触媒の比率で、反応において存在する。水素化の程度は、内部標準としてTMSを用い、CDC1₃中のオリゴマー溶液を用いて、25℃でのプロトンNMR測定から決定される。水素化すると、オレフィンのプロトンに関しての共鳴が脂肪族プロトンへと転化される。かくして飽和効率
40 は、残留するオレフィンプロトンの共鳴を分析することによって測定することができる。

【0052】本発明の方法は、式 (I) :

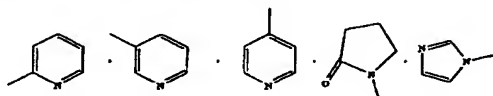
【0053】

【化25】



ここで、A、A¹ および A² は独立して、-H；任意的に Y 基で置換された C₁ ~ C₅。直鎖もしくは分岐のアルキル；任意的に 1 ~ 2 の Y 基で置換された、1 ~ 5 個の二重結合を有する C₂ ~ C₅。直鎖もしくは分岐のアルケニル；C₆ ~ C₈ シクロアルキル、C₅ ~ C₈ シクロアルケニル；フェニル、(CH₂)_m-フェニル、1-もしくは 2-ナフチル；-(C=O)H；-C(OR¹)₂H；-(C=O)R¹、-(C=O)CF₃；-C(OR¹)₂R¹；-(C=O)OR、-O(C=O)R¹；-(C=O)Cl；-O(C=O)OR¹；-OR；-(C=O)NH₂、-(C=O)NHR¹、

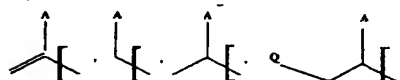
10 -(C=O)N(R¹)₂、-NH(C=O)R¹、-NH(C=O)H、-(C=O)NH(CH₂)_m(NH₃)⁽⁺⁾(X)⁽⁻⁾、-(C=O)NH(CH₂)_m(NR¹)₂；-Si(OR¹)₃、-Si(OR¹)₂R¹、-Si(OR¹)(R¹)₂、-Si(R¹)₃；-F、-Cl、-Br、-I；-C≡N；オキシラニル；-NH(C=O)NH₂、-NH(C=O)NHR¹、-NH(C=O)N(R¹)₂；
【0054】
【化26】



-CH₂C_nF_{2n+1}、-CH₂CH₂C_nF_{2n+1}、-CH(CF₃)₂、-CH₂C_nF_{2n}H、-CH₂CH₂C_nF_{2n}H；-P(=O)(OR¹)₃；-S(=O)₂(OR¹)₂；-S(=O)₂R¹ から選択され；A³ および A⁴ は独立して、-H、-F、-Cl、-Br、R¹ から選択され；E¹ および E² は独立して、-H、

【0055】

【化27】



から選択され；

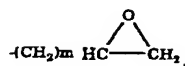
【0056】G¹ および G² は独立して、-H、-CH₃、-(CH₂)_mCO₂R¹、-F、-Cl、-Br、-I から選択され；

【0057】M¹ および M² は独立して、-H、-C≡N、-(C=O)OR¹、-F、-Cl、-Br、-I から選択され；

【0058】Qは、C₁ ~ C₈ 直鎖もしくは分岐のアルキル、OR³、アゾ開始剤（アゾニトリル、アゾアミジン、環状アゾアミジン、アゾアミド、アゾアルキル類）

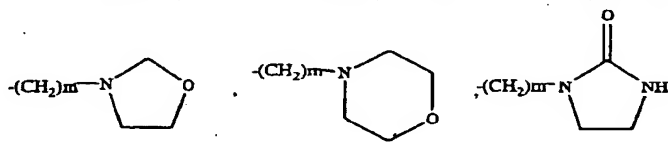
のラジカル分解からの残基、例えば -C(R⁴)₂C≡N であり；

【0059】Rは、C₁ ~ C₅。直鎖もしくは分岐のアルキル；1 ~ 5 個の二重結合を有する C₂ ~ C₅。直鎖もしくは分岐のアルケニル；C₆ ~ C₈ シクロアルキル、C₅ ~ C₈ シクロアルケニル；フェニル、(CH₂)_m-フェニル、1-もしくは 2-ナフチル、-4-ベンゾイルフェニル（ここで、任意のフェニル基が 2 個までの R² で置換できる）、アントラセニル、アントラセニルメチル；-(CH₂)_mO(C=O)R¹、-(CH₂)_m(C=O)OR¹；-(CH₂)_m(C=O)R¹；-(CH₂)_m(C=O)NH₂、-(CH₂)_m(C=O)NHR¹、-(CH₂)_m(C=O)NH(R¹)₂；-(CH₂)_mN(R¹)₂；-(CH₂)_mO R¹、-(CH₂CH₂O)_mR¹、-(CH₂CH(CH₃)O)_mR¹、-2-テトラヒドロフランル；-(CH₂)_mN=C=O；-CH₂C_nF_{2n+1}、-CH₂CH₂C_nF_{2n+1}、-CH(CF₃)₂、-CH₂C_nF_{2n}H、-CH₂CH₂C_nF_{2n}H；
【0060】
【化28】



多不飽和植物油から誘導された1～5個のエポキシ基を有する線状アルカン； $-(CH_2)_p OH$ 、 $-(CH_2 CH_2 O)_m H$ 、 $-[CH_2 CH(CH_3) O]_m H$ ； $-(CH_2)_m Si(OR^1)_3$ 、 $-(CH_2)_m Si$

(R^1) $(OR^1)_2$ 、 $-(CH_2)_m Si(R^1)_2 OR^1$ 、 $-(CH_2)_m Si(R^1)_3$ ；
【0061】
【化29】



$-(CH_2)_m O(C=O)CH_2(C=O)R^1$ であり；

【0062】 R^1 は独立して、 $C_1 \sim C_8$ 直鎖もしくは分岐のアルキル（ここで、 $(R^1)_2$ は $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル基を構成することができる）；フェニル、 $-CH_2$ フェニルから選ばれ； R^2 は、 $C_1 \sim C_8$ 直鎖もしくは分岐のアルキル、 $C_1 \sim C_8$ 直鎖もしくは分岐のアルコキシ、 $-CHO$ 、 $-(C=O)OR^1$ 、 $-N(R^1)_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-(C=O)N(R^1)_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-(C=O)R^1$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ であり；

【0063】 R^3 は、 $-H$ 、 $C_1 \sim C_8$ 直鎖もしくは分岐のアルキル、 $-R^1(C=O)$ 、 $-R^1(C=O)O$ であり； R^4 は、 $C_1 \sim C_8$ 直鎖アルキル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル（ここで、2つの隣接する R^4 基は一緒になって5～8員環を形成することができる）、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ置換された直鎖もしくは分岐の $C_1 \sim C_8$ アルキル基であり； $(X)^{(-)}$ は、 $-F^{(-)}$ 、 $-Cl^{(-)}$ 、 $-Br^{(-)}$ 、 $-I^{(-)}$ 、 $-HSO_4^{(-)}$ 、 $-H_2PO_3^{(-)}$ であり； Y は、 $-OH$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-NH_2$ 、 $-N(R^1)_2$ であり； m は1～8であり、 n は1～18であり、 p は2～8であり、 x は0～49であり、 y は0～49であり、 z は0～49であり、 $x+y+z \leq 49$ であるのオリゴマーを製造するために有用である。

【0064】上記の式(I)のオリゴマーにおいて、モノマーの残基、 Z_1 、 Z_2 および Z_3 は、ランダムに配置されることができ、交互、ランダム、またはブロックポリマー構造を形成し得ることが理解される。ホモオリゴマーおよびコオリゴマーだけが企図されるのではなく、2より多いタイプのモノマーから形成されるオリゴマー、例えば低分子量のターポリマーもしくは「ターオリゴマー(ter-oligomer)」がまた企図される。最も広い意味において、49までの可能なモノマーの残基(Z_1 、 Z_2 または Z_3 構造のいずれか)がある

オリゴマーにおいて、モノマーはそれぞれ独立して、49の異なるモノマーからオリゴマーを形成することが可能であるように選択される。

【0065】本発明の方法は、次の：

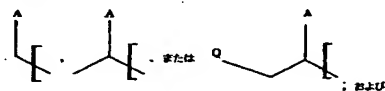
- 20 (1) 混合物の重量に対して約50～90重量%の、式(I)の末端不飽和を有する第1のオリゴマー〔ここで、 E^1 および E^2 の少なくとも1が、式(II)：

【0066】
【化30】



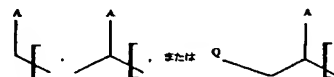
の末端基であり、 E^1 および E^2 のうちの1つのみが式(II)の末端基であるとき、他の末端基は、 H 、

30 【0067】
【化31】



から独立して選択される]、ならびに(2)混合物の重量に対して約10～50重量%の、式(I)の末端不飽和を有さない第2のオリゴマー〔ここで、 E^1 および E^2 は独立して、

【0068】
【化32】



から選択される]を含むオリゴマーの混合物を製造するのに有用である。

- 50 【0069】混合物は任意的に、連鎖停止反応により形

成されるオリゴマーを含むことができる。

【0070】末端不飽和は、慣用の技術によって検出し、測定することができ、それは、¹H NMRスペクトル法、¹³C NMRスペクトル法および臭素滴定を含む。末端基は、MALDI-MSを含む慣用の技術によって同定することができる。

【0071】本発明の、末端不飽和のオリゴマー、完全に飽和されたオリゴマーおよび混合物は、ニートで供給されることができ、周囲条件下で流動することができる。生成物のコンシステンシーは、希薄な水様の流体から粘稠なタフィー (taffy) のような流体までの範囲にある。さらに、それらは、製造または使用において、水または他の溶媒を必要とせず、汚染物質 (塩、界面活性剤、金属等を含む) を実質的に含まない。

【0072】本発明のオリゴマーは、ニートで使用することができ、溶媒中で提供され、または少なくとも1の界面活性剤を用いて水中に乳化されて提供されることができる。オリゴマーのニートの形態が、ある用途において使用するのに粘稠すぎる場合には、水中に乳化されたオリゴマーが好ましい。適当な界面活性剤は、慣用のアニオン性、カチオン性、非イオン性、両性の界面活性剤およびそれらの混合物を含む。界面活性剤は、オリゴマーの重量に対して少なくとも0.1%固体の量で添加され得る。乳化された組成物は、少なくとも1の界面活性剤、少なくとも1のオリゴマー、水を激しく混合することによって製造され得る。他の少量成分、例えば湿潤剤を、乳化した組成物に加えることができる。あるいは、乳化した組成物は、オリゴマー化の前に、界面活性剤をエチレン性不飽和モノマーおよび開始剤を含む反応混合物に加えることによって製造することができる。

【0073】本発明のオリゴマーは、多くの用途において有用であり、たとえば建築物用のコーティング (塗料、プライマー、ラッカー、ワニス、ステイン、EIFS) のためのバインダーおよび添加剤 (界面活性剤、乳化剤、レオロジー変性剤) において；工業用コーティング (自動車の仕上げ、金属仕上げ、印刷インクおよび樹脂を含む) において；建造物用製品 (木のコーティングおよびバインダー、コーキング材、シーラント、コンクリート改質剤およびコーティング、含浸剤、ポリッシュ) において；紙、織物および不織布のためのコーティングおよび添加剤において；接着剤において；皮革用化学製品において；配合物化学製品 (洗剤、分散剤、水処理 (剤)、スケール防止剤、懸濁助剤を含む) において；プラスチックおよびプラスチック添加剤 (可塑剤、加工助剤) において；ゴムおよびゴム添加剤 (可塑剤、加工助剤) において；殺生物剤およびアジュバントにおいて；農業化学製品およびアジュバントにおいて；電子

化学製品において；イオン交換樹脂 (吸着剤および吸収剤) において；石油添加剤において；溶媒において；滑剤および圧媒液において等である。

【0074】実施例 装置および一般の手順

内径1/16インチおよび壁厚0.050インチを有する、10フィート長さの区画のステンレス鋼管を、一方の端を高圧ポンプ (ヒューレットパッカードモデル (Hewlett Packard Model) HP 1050 TI) に接続し、別の端を背圧制御装置に接続した。2つの端の間で、管のこの区画を円環体形の金属マンドレルの回りに巻いた。このマンドレルを、管のコイルおよびマンドレルが変圧器の第2のコイルとして機能するように、変圧器の第1のコイルの上に置いた。管のコイルはさらに、温度プローブの一端を備えていた。温度プローブの他の端は、温度制御装置に接続した。温度制御装置は、コイルに巻かれた鋼管へ与えるインダクタンスの熱を調整する効果を有する変圧器の第1のコイルへ供給される電流を調節した。

【0075】反応混合物は、溶媒 (あるとするなら)、モノマー、コモノマー (あるとするなら) および開始剤を混合することによって製造した。攪拌しながら混合物中に窒素をバブリングした。溶媒を含まない条件下で、開始剤およびモノマー/コモノマーを別々に反応器に供給した。

【0076】溶媒を、1分間に0.05~10ミリリットル (ml/分) の速度で高圧ポンプを経て管にポンプで送りこんだ。圧力を200~350バールのレベルに維持した。変圧器の第1のコイルに電流を供給して、管内の温度を所望の重合温度に上げた。約15分間後、管にポンプで送りこんだ溶媒を反応混合物で置き換え、これは、同じ速度、温度および圧力で、連続して管にポンプで送り込まれた。管からの溶媒がなくなるための適当な時間の後、生成物を背圧制御装置からの流出物として集めた。反応混合物がほぼ通過したら、反応混合物と同じ速度、圧力および温度で溶媒を管にポンプで送り込んだ。溶媒および残留するモノマーをロータリーエバポレーターで除去した。

【0077】末端不飽和は、¹H NMRスペクトル法および¹³C NMRスペクトル法の両方によって検出され、測定され；末端基は、MALDI-MSによって同定された。

【0078】実施例1~103は、先に概説した一般的手順に従って行ったオリゴマー化である。反応条件およびオリゴマーの最終的な性質を表1に示す。

【0079】

【表1】

実施例	エチレン性 不飽和モノマー	開始剤 (BOM) ¹	溶剤 (w/w) ²	反応 温度 (°C)	转化率 ³ (%)	Mw/Mn ⁴	η _{sp} ⁵	ニート オリゴマーの 粘度 (cpa) ⁶	T _g ⁷ (°C)
1	BA	1% dTBP	アセトン中 50%	373	99	—	7	—	—
2	EA	1% dTBP	アセトン中 50%	323	97	1670/640	7.3	—	-54
3	EA	1% dTBP	アセトン中 50%	250	97	2900/1080	10.9	—	—
4	BA	2% dTBP	なし	300	82	2800/1000	—	—	-72
5	BA	1% dTBP	ペブタン中 50%	350	93-98	—	—	—	-80 → -75
6	BA	1% dTBP	酢酸エチル中 50%	350	93-98	—	—	—	-80 → -75
7	BA	1% dTBP	アセトン中 50%	350	93-98	—	—	—	-80 → -75
8	BA	1% dTBP	ペブタン中 50%	300	93-98	—	11.5	—	-80 → -75
9	BA	1% dTBP	酢酸エチル中 50%	300	93-98	—	9.4	—	-80 → -75
10	BA	1% dTBP	アセトン中 50%	300	93-98	—	7.9	—	-80 → -75
11	BA	1% dTBP	ペブタン中 50%	250	93-98	—	13.8	—	-80 → -75
12	BA	1% dTBP	酢酸エチル中 50%	250	93-98	—	12.4	—	-80 → -75
13	BA	1% dTBP	アセトン中 50%	250	93-98	—	10.3	—	-80 → -75
14	BA	1% dTBP	ペブタン中 50%	200	93-98	—	24.5	—	-80 → -75
15	BA	1% dTBP	酢酸エチル中 50%	200	93-98	—	14.8	—	-80 → -75

【0080】

【表2】

表 1 (続 き)

実施例	エチレン性 不飽和モノマー	開始剤 (BOM) ¹	溶剤 (w/w) ²	反応 温度 (°C)	转化率 ³ (%)	Mw/Mn ⁴	η _{sp} ⁵	ニート オリゴマーの 粘度 (cpa) ⁶	T _g ⁷ (°C)
16	BA	1% dTBP	アセトン中 50%	200	93-98	—	14.5	—	-80 → -75
17	MA	1% dTBP	アセトン中 50%	325	85	—	9.0	—	-39
18	LA	1% dTBP	アセトン/ペブタン中 50%	350	99	—	15.8	—	-14 (融点)
19	ステアリルアクリレート	1% dTBP	ペブタン中 50%	375	98	—	20.8	—	19
20	2-EHA	2% dTBP	アセトン中 35%	285	95	2727/1487	—	クッキングオイル状	-81
21	トリスルニルアクリレート	1% dTBP	アセトン中 50%	325	96	—	—	—	7
22	スチレン	2% dTBP	酢酸エチル中 30%	350	46	1350/674	7.8	—	-24
23	スチレン	2% dTBP	酢酸エチル中 30%	300	43	1880/920	17	—	-7
24	スチレン	2% dTBP	トルエン中 50%	350	73	2530/1360	14.7	—	1
25	スチレン	2% dTBP	トルエン中 50%	300	64	3630/1950	21.1	—	13
26	スチレン	2% dTBP	トルエン中 50%	250	56	4740/2310	25.1	—	13
27	スチレン	2% dTBP	アセトン中 50%	325	42	4480/1950	—	—	—
28	スチレン	2% dTBP	アセトン中 50%	275	44	4730/1850	—	—	—
29	スチレン	2% dTBP	アセトン中 50%	225	53	6155/2450	—	—	—
30	VAc	4% dTBP	アセトン中 50%	280	62	—	8.7	—	-7

【0081】

【表3】

表 1 (続 表)

実施例	エチレン性 不飽和モノマー	開始剤 (BOM) ¹	溶剤 (w/w) ²	反応 温度 (°C)	転化率 ³ (%)	Mw/Mn ⁴	η _p ⁵	ニート オリゴマーの 粘度 (cps) ⁶	T _g ⁷ (°C)
31	VAc	2% dTBP	アセトン中 50%	225	58	—	10	—	6
32	VAc ⁸	1% dTBP	アセトン中 50%	190	62	5546/1936	16	—	10
33	VAc	0.2% H ₂ O ₂	なし	325	40	7861/2331	—	—	—
34	VAc	0.2% H ₂ O ₂	なし	375	45	4932/1493	—	—	—
35	VAc	0.2% dHP	なし	325	53	6217/1488	—	—	—
36	VAc	0.2% dHP	なし	375	50	4151/1187	—	—	—
37	VAc	2% dTBP	アセトン中 50%	250	—	4734/1316	—	グアイ (stiff) 様	—
38	VAc	2% dTBP	アセトン中 50%	275	—	4310/1229	—	グアイ (stiff) 様	—
39	VAc	2% dTBP	アセトン中 50%	275	99	4800/1400*	—	グアイ (stiff) 様	—
40	メチルビニルケトン	2% H ₂ O ₂	メチルアルコール中 50%	250	82	—	13	—	—
41	メチルビニルケトン	2% H ₂ O ₂	メチルアルコール中 10%	250	21	—	7	—	—
42	メチルビニルケトン	0.1% dHP	メチルアルコール中 10%	250	44	—	7	—	—
43	メチルビニルケトン	2% H ₂ O ₂	水中 10%	375	70	—	5	—	—
44	MMA	2% dTBP	アセトン中 50%	200	20	—	<5 ⁹	—	-37, -9
45	MMA	2% dTBP	アセトン中 50%	180	24	—	<5 ⁹	—	-20, -1

【0082】

【表4】

表 1 (続 表)

実施例	エチレン性 不飽和モノマー	開始剤 (BOM) ¹	溶剤 (w/w) ²	反応 温度 (°C)	転化率 ³ (%)	Mw/Mn ⁴	η _p ⁵	ニート オリゴマーの 粘度 (cps) ⁶	T _g ⁷ (°C)
46	MMA	2% dTBP	アセトン中 50%	160	27	—	30-40 ⁹	—	68
47 比較例	MMA	2% dTBP	アセトン中 50%	140	22	—	>60 ⁹	—	98
48	VTMO	2% dTBP	アセトン中 50%	210	51	1150/800	7.4	—	-76
49	アリルアルコール	2% H ₂ O ₂	水中 25%	350	15-20	—	—	—	106
50	アリルアルコール	2% H ₂ O ₂	水中 25%	300	15-20	—	—	—	—
51	アリルアルコール	2% H ₂ O ₂	水中 25%	250	15-20	—	—	—	—
52	アリルアルコール	2% H ₂ O ₂	水中 25%	200	15-20	—	—	—	106
53	イソブレン	1% dTBP	トルエン中 50%	300	47	13700/3995	—	—	—
54	イソブレン	1% dTBP	トルエン中 50%	225	31	22550/5738	—	—	-59
55	アクリルアミド	1% H ₂ O ₂	水中 20%	200	85-95	—	—	—	124
56	EA/MMA ¹¹	2% dTBP	アセトン中 50%	350	91/47	—	5	—	—
57	EA/MMA ¹¹	2% dTBP	アセトン中 50%	300	87/56	—	6	—	—
58	EA/MMA ¹¹	2% dTBP	アセトン中 50%	250	67/56	—	12	—	-17
59	EA/MMA ¹¹	2% dTBP	アセトン中 50%	200	66/56	—	—	—	—
60	100EA/MMA	1% dTBP	アセトン中 50%	250	99—	—	Mar-1076	—	-54

【0083】

【表5】

表 1 (続 き)

実施例	エチレン性 不飽和モノマー	開始剤 (BOM) ¹	溶剤 (w/w) ²	反応 温度 (°C)	転化率 ³ (%)	Mw/Mn ⁴	dp ⁵	ニート オリゴマーの 粘度 (cpa) ⁶	Tg ⁷ (°C)
61	50EA/50MMA	1% dTBP	アセトン中 50%	250	67/56	—	Mn=1270	—	-17
62	25EA/75MMA	1% dTBP	アセトン中 50%	300	91/41	—	Mn=830	—	-56
63	25EA/75MMA	1% dTBP	アセトン中 50%	250	79/37	—	Mn=900	—	-44
64	25EA/75MMA	1% dTBP	アセトン中 50%	200	54/35	—	Mn=1300	—	-18
65	15EA/85MMA	1% dTBP	アセトン中 50%	300	180/7*	—	—	—	-61
66	15EA/85MMA	1% dTBP	アセトン中 50%	250	81/29*	—	—	—	-48
67	15EA/85MMA	1% dTBP	アセトン中 50%	200	50/24*	—	Mn=950	—	-24
68	EA/ステレン ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	350	93/87	—	Mn=620	—	—
69	EA/ステレン ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	300	85/88	—	Mn=710	—	—
70	EA/ステレン ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	250	69/79	—	Mn=1209	—	—
71	EA/ステレン ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	200	63/74	—	Mn=1810	—	—
72	MMA/ステレン ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	320	50/70	—	CS	—	—
73	MMA/ステレン ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	300	49/64	—	CS	—	—
74	MMA/ステレン ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	280	47/61	—	CS	—	—
75	MMA/ステレン	2% dTBP	アセトン中 50%	260	47/57	—	—	—	—

【0084】

【表6】

表 1 (続 き)

実施例	エチレン性 不飽和モノマー	開始剤 (BOM) ¹	溶剤 (w/w) ²	反応 温度 (°C)	転化率 ³ (%)	Mw/Mn ⁴	dp ⁵	ニート オリゴマーの 粘度 (cpa) ⁶	Tg ⁷ (°C)
76	10BA/VAc ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	350	99/78	—	Mn=790	—	-30
77	BA/VAc ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	300	99/67	—	Mn=1056	—	-53
78	BA/VAc ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	250	99/64	—	Mn=1283	—	-51
79	BA/VAc ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	200	98/55	—	Mn=1740	—	-42
80	BA/VAc ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	150	94/41	—	Mn=5720	—	-32
81	MMA/VAc ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	300	73/69	—	Mn=782	—	-9
82	MMA/VAc ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	250	38/29	—	Mn=1252	—	4
83	MMA/VAc ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	200	35/20	—	Mn=1436	—	7
84	MMA/VAc ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	150	24/13	—	Mn=4470	—	25
85	ステレン/VAc ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	300	68/21	—	Mn=854	—	-12
86	ステレン/VAc ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	250	59/14	—	Mn=1113	—	7
87	ステレン/VAc ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	200	63/14	—	Mn=1490	—	34
88	ステレン/VAc ¹⁰	2% dTBP	アセトン中 50%	150	30/10	—	Mn=2830	—	69
89	1:1 モル EA/VTMO	2% dTBP	なし	300	—	1700/700	—	200	-72
90	2:1 モル EA/VTMO	2% dTBP	なし	300	—	1100/590	—	130	-67

【0085】

【表7】

表 1 (続き)

実施例	エチレン性 不飽和モノマー	開始剤 (BOM) ¹	溶剤 (wt%) ²	反応 温度 (℃)	転化率 ³ (%)	Mw/Mn ⁴	dp ⁵	ニート・ オリゴマーの 粘度 (cpa) ⁶	Tg ⁷ (℃)
91	BA/VTMO	2% dTBP	なし	300	—	2100/900	—	190	-75
92	2:1 モル EA/HEA	2% dTBP	アセトン中 50%	330	—	3058/946 ¹¹	—	シロップ	-48
93	2:1 モル EA/HEA	2% dTBP	アセトン中 50%	330	—	3700/1200 ¹¹	—	5100 (25℃)	-45
94	4:1 モル EA/GA	2% ベンゾイルパーオキシド	アセトン中 30%	280	—	1840/800	—	8300 (25℃)	-36
95	40BA/60アリアルアルコール	2% tBHP	ブチルアルコール中 50%	300	99/50	921/638	—	—	—
96	40BA/60アリアルアルコール	2% tBHP	ブチルアルコール中 50%	225	78/41	1580/1030	—	—	—
97	40BA/60アリアルアルコール	2% tBHP	ブチルアルコール中 50%	200	60/36	2208/1391	—	—	—
98	45VAc/28BA/25Sy	2% tBHP	なし	200	23/78/84	6086/1448	—	—	—
99	45VAc/28BA/25Sy	2% tBHP	なし	250	20/74/80	4386/1015	—	—	—
100	45VAc/28BA/25Sy	2% tBHP	なし	275	26/83/87	3786/914	—	—	—
101	45VAc/28BA/25Sy	2% tBHP	なし	300	34/93/94	3288/810	—	—	—
102	45VAc/28BA/25Sy	2% tBHP	なし	325	45/97/97	2865/683	—	—	—
103	45VAc/28BA/25Sy	2% tBHP	なし	350	53/99/98	2435/560	—	—	—

【0086】表で使用了略語

EA=エチルアクリレート; BA=ブチルアクリレート; MA=メチルアクリレート; LA=ラウリルアクリレート; VAc=酢酸ビニル; MMA=メチルメタクリレート; VTMO=ビニルトリメトキシシラン; HEA=ヒドロキシエチルアクリレート; GA=グリシジルアクリレート; dTBP=ジ-tert-ブチルパーオキシド; tBHP=ターブチルヒドロパーオキシド; H₂O₂=過酸化水素;

¹ モノマーの重量に基づく

² 全組成物の重量に基づく溶媒の重量パーセント

³ 転化率を、生成物固形分の関数として測定し、また高圧液体クロマトグラフィーまたはガスクロマトグラフィーを用いた残留モノマーの分析によって決定した

⁴ 他に特に記載がなければ、オリゴマーのブチルアクリレートまたはオリゴマーのエチルアクリレート標準を用いたゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって測定した

⁵ 他に特に記載がなければ、¹H NMRにより測定した重合度

⁶ 25℃にてブルックフィールド粘度計により測定した粘度

⁷ 他に特に記載がなければ、20℃/分の速度で示差走査熱量計によって測定した

⁸ ニートのオリゴマー生成物を次にメタノールに添加し、オリゴマーのビニルアルコールが沈殿するまで、1%水酸化ナトリウムと共に煮沸した。溶媒除去後、加水

分解の程度が、>90%と測定された。Mw/Mn=2850/990 (オリゴマーの酢酸ビニルから計算した) であり、Tgは40℃であった (慣用のオリゴマーの酢酸ビニルは80℃のTgを有する)。オリゴマーの酢酸ビニルは穏やかな攪拌で、水に>40%固形分まで容易に溶解する (慣用のオリゴマーの酢酸ビニルは、溶解するためには加熱を長くする必要がある)。

⁹ Tgおよび公表されたTg対dpのプロット [ハガード (Haggard) ら、Prog. Org. Coatings、第12巻、第1号、第19頁 (1984年)] から見積った。

¹⁰ 50:50モル比

¹¹ pMMA標準を用いて測定し、以下の等式 (高分子量での線形および精度を仮定した) を用いてoBA標準に転化した。

Mw (oBA標準) = 432 + 0.447Mw (pMMA標準)

Mn (oBA標準) = 169 + 0.713Mn (pMMA標準)

【0087】ニートで提供されたときは、反応混合物が製造プロセス中に任意の溶媒を含んでいたかいないかどちらにせよ、本発明の実施例の全てが液体であり、低粘度から高粘度までの範囲にあった。

【0088】本発明の実施態様の少しだけがここに示され、記載されてきたが、本発明の範囲から離れることなく、方法および組成物において種々の修正および変更がなされ得ることは当業者には明らかとなるであろう。

フロントページの続き

- (72)発明者 バリー・クリフォード・ランゲ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19446,
ランズデール, バリー・ウェイ・1031
- (72)発明者 マイケル・ダミアン・ボーエ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州18940,
ニュータウン, レミー・プレース・4
- (72)発明者 リチャード・フォスター・メリット
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19034,
フォート・ワシントン, シーリー・レー
ン・18

- (72)発明者 ロバート・ウィルクジンスキ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19067,
ヤードリー, サイロ・ロード・1506
- (72)発明者 ゲーリー・ロバート・ラーソン
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19440,
ハットフィールド, クレアモント・ドライ
ブ・2183
- (72)発明者 ロリ・マリー・ペトロビッチ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19422,
ブルー・ベル, ヨークタウン・コート・21
- (72)発明者 デービッド・ウィリアム・ホイットマン
アメリカ合衆国ペンシルバニア州18084,
サムニータウン, メイン・ストリート・
3142